第 51 卷 第 1 期 金属学报 Vol.51 No.1
2015 年 1 月 第67-76页 ACTA METALLURGICA SINICA Jan. 2015 pp.67-76

(W+Mo)/Cr比对铸造镍基高温合金时效组织和持久性能的影响*

孙 文[1,2] 秦学智[2] 郭建亭[2] 楼琅洪[2] 周兰章[2]

1) 中国科学技术大学, 合肥 230022

2) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

摘 要 利用真空冶炼制备了不同(W+Mo)/Cr比(质量比)的铸造镍基高温合金, 采用OM, SEM和TEM观察了合金试样的微观组织, 研究了(W+Mo)/Cr比对合金组织演化和持久性能的影响. 结果表明, (W+Mo)/Cr比对热处理态组织无明显影响, 主要组成相为γ基体、γ'相、初生*MC*和晶界二次碳化物. 长期时效期间, 合金试样的组织演化主要包括γ'相粗化、拓扑密排相(TCP) 相析出、*MC*分解和晶界粗化. 随(W+Mo)/Cr比降低, *MC*的热稳定性明显降低, 晶界粗化程度升高, 晶界碳化物发生了$M_6C \rightarrow M_6C+M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6$的转变. 同时, TCP相的析出量明显减少. 当(W+Mo)/Cr比为0.22时, 无TCP相析出. 另外, (W+Mo)/Cr比由高于0.55降低至0.37时, TCP相的种类由μ相转变为了μ与σ相共存. γ'相和晶界粗化及TCP相的析出是引起合金持久性能降低的主要原因. 综合(W+Mo)/Cr比对合组织演化和持久性能的影响得出, (W+Mo)/Cr比约为0.37时, 合金具有最佳的持久性能.

关键词 镍基高温合金, (W+Mo)/Cr比, 长期时效, 组织演化, 力学性能

中图法分类号 TA211.8 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)01-0067-10

EFFECTS OF (W+Mo)/Cr RATIO ON MICROSTRUCTURAL EVOLUTIONS AND MECHANICAL PROPERTIES OF CAST Ni-BASED SUPERALLOYS DURING LONG-TERM THERMAL EXPOSURE

SUN Wen [1,2], *QIN Xuezhi* [2], *GUO Jianting* [2], *LOU Langhong* [2], *ZHOU Lanzhang* [2]

1) University of Science and Technology of China, Hefei 230022

2) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: QIN Xuezhi, associate professor, Tel: (024)83978469, E-mail: xzqin@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51001101) and High Technology Research and Development Program of China (No.2012AA03A501)

Manuscript received 2014-05-26, in revised form 2014-08-18

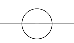
ABSTRACT The Ni-based superalloys are widely used as microstructural components of modern turbine engines due to its good high temperature strength, good fatigue and creep property and excellent hot-corrosion resistance. In order to increase their high temperature strength, more and more refractory elements, such as W and Mo, are added into these alloys while Cr content gradually decreases. During long-term aging, these alloys generally experience various microstructural changes, including coarsening of γ' phase coarsening, formation of a continuous grain boundary (GB) carbide network, precipitation topologically close-packed (TCP) phase, and degeneration of *MC* carbide. However, there is limited available data about the effect of (W+Mo)/Cr ratios on the microstructural evolution of Ni-based superalloys. In this work, the cast Ni-based superalloys with different (W+Mo)/Cr ratios

*国家自然科学基金项目51001101和国家高技术研究发展计划项目2012AA03A501资助

收到初稿日期: 2014-05-26, 收到修改稿日期: 2014-08-18

作者简介: 孙 文, 男, 1986年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00281



(mass ratios) are fabricated by vacuum induction furnace. After standard heat treated (1110 ℃, 4.5 h, air cooling+750 ℃, 10.5 h, air cooling), they are thermally exposed at 850 ℃ for different times. The stress-rupture tests are operated under the condition of 800 ℃, 294 MPa. Effects of (W+Mo)/Cr ratios on the microstructure evolutions and mechanical properties are investigated by the combination of OM, SEM, TEM and stress-rupture tests. The experiment results show that the (W+Mo)/Cr ratio has no obvious influence on the standard heat treated microstructure, which is mainly composed of γ matrix, γ' phase, *M*C carbide and secondary carbides distributing at grain boundaries. During long-term thermal exposure, the microstructure evolutions occur by γ' phase coarsening, TCP phases formation, *M*C degeneration and grain boundary coarsening. The γ' phase coarsening behavior is not affected obviously by the (W+Mo)/Cr ratio. However, the amount of TCP phases decreases significantly with decreasing of (W+Mo)/Cr ratio and the type of TCP phases transforms from μ phase to coexist of μ and σ phases when (W+Mo)/Cr ratio decreases from 0.55 to 0.37. There are no TCP phases observed in the sample with (W+Mo)/Cr ratio of 0.22. The thermal stability of *M*C carbide is reduced obviously and the grain boundaries coarsen more severely by the decrease of (W+Mo)/Cr ratio. The degradation of stress-rupture property is attributed to the coarsening of γ' phase and grain boundaries and the formation of TCP phases. Combined with the effect of (W+Mo)/Cr ratio on the solid solution strengthening, microstructure evolution and stress-rupture property, it can be concluded that the optimum stress-rupture property can be obtained when the (W+Mo)/Cr ratio is about 0.37.

KEY WORDS Ni-based superalloy, (W+Mo)/Cr ratio, long-term aging, microstructural evolution, mechanical property

铸造镍基高温合金被广泛用作燃气轮机核心热端零部件材料[1], 在服役期间承受较高的温度和较大的应力. 早期发展的铸造镍基高温合金主要为Ni-Cr体系, 大量的Cr保证合金的抗热腐蚀性能, 而W和Mo含量较低[2]. 随着燃气轮机的发展, 对合金承温能力要求提高, 越来越多的难熔元素W, Mo, Ta和Nb等被添加到合金中[4~6], 导致合金基体饱和度增加, 组织不稳定性升高.

服役期间, 铸造镍基高温合金的微观组织会发生一系列退化, 包括γ'相粗化、*M*C碳化物分解、拓扑密排相 (TCP) 析出和晶界粗化等[1,7~12], 导致合金性能下降. W和Mo是重要的固溶强化元素, 同时也是TCP-μ相的主要组成元素, 而Cr元素主要为TCP-σ相主要组成元素. 同时, (W+Mo)/Cr比(质量比)对合金中二次碳化物的种类以及初生*M*C的分解形式有重要影响[9]. 但是, 目前仍缺乏(W+Mo)/Cr比对合金组织演化及力学性能影响规律的深入研究.

本工作通过设计不同(W+Mo)/Cr比的实验合金, 研究了(W+Mo)/Cr比对γ'相粗化、TCP相析出、*M*C碳化物分解和晶界粗化的影响, 并测试了合金长期时效后的持久性能, 探讨了(W+Mo)/Cr比与组织演化以及持久性能间的相互关系.

1 实验方法

实验合金采用25 kg真空感应炉熔炼制备, 然后重熔浇注成试棒, 合金化学成分如表1所示. 合金成分设计为W, Mo和Cr总量保持不变, 降低W和Mo含量, 提高Cr含量, 以降低(W+Mo)/Cr比. (W+Mo)/Cr比按A1, A2, A3和A4的顺序由1.07降为0.22, 以研究其对铸造镍基高温合金长期时效热稳定性的影响.

合金试样的热处理制度均为: 在1110 ℃下固溶处理4.5 h, 空冷, 750 ℃时效处理10.5 h, 空冷. 热处理后, 在850 ℃下分别时效0.5×10^3, 1×10^3, 3×10^3, 6×10^3和1×10^4 h. 对时效1×10^3和1×10^4 h的试样进行

表1 镍基高温合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Ni-based superalloys

(mass fraction / %)

Sample	C	Cr	Al	Ti	Nb	W	Mo	Fe	Ni	(W+Mo)/Cr	N_v
A1	0.10	11.54	1.82	4.54	0.13	7.10	5.21	14.6	Bal.	1.07	2.34
A2	0.10	15.39	1.82	3.49	0.10	4.94	3.58	14.8	Bal.	0.55	2.32
A3	0.11	17.55	1.95	3.49	0.11	3.78	2.77	14.9	Bal.	0.37	2.41
A4	0.10	19.76	1.86	3.44	0.11	2.47	1.78	15.0	Bal.	0.22	2.44

Note: N_v—Electron hole number

持久性能测试, 测试条件为800 ℃, 294 MPa.

为观察析出相的二维形貌, 对时效后的样品进行化学腐蚀, 腐蚀剂为4 g $CuSO_4$+10 mL HCl+20 mL H_2O. 为观察主要强化相γ′相的三维形貌, 采用电解深腐蚀方法, 腐蚀剂为 10 g $(NH_4)_2SO_4$+30 g $C_6H_8O_7$+1000 mL H_2O.

采用GX51型光学显微镜 (OM), JEM 6340型场发射扫描电镜 (SEM)和TECNAI F20型透射电镜 (TEM) 进行微观组织观察. 利用TEM能谱仪(EDS)和选区电子衍射 (SAED)进行相鉴定. γ′相尺寸、体积分数和初生*M*C, TCP相体积分数均用Image Pro. Plus6.0软件进行统计, 结果至少为20张图片的平均值.

2 结果与讨论

2.1 (W+Mo)/Cr 比对合金长期时效组织的影响

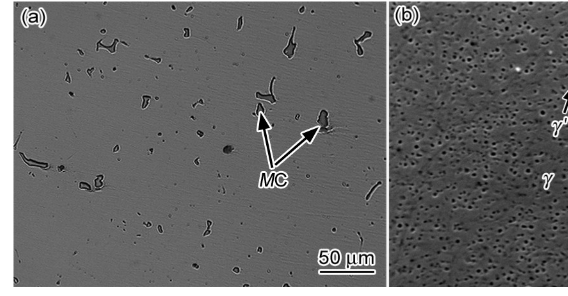
标准热处理后, 4个合金试样组织相似, A1试样的形貌如图1所示. 由图可见, 其主要组成相包括γ基体、γ′相、初生*M*C (图1a)和晶界二次碳化物(图1c). γ′相呈细小球形均匀分布在基体中 (图1b), 颗粒平均直径约30 nm; 初生*M*C主要分布在枝晶间和晶界上, 呈不规则块状, EDS分析显示其为TiC型碳化物. 晶界上除分布有大块状*M*C外, 还有细小的二次碳化物弥散分布 (图1c). 热处理后, 初生*M*C保持稳定, 没有发生分解.

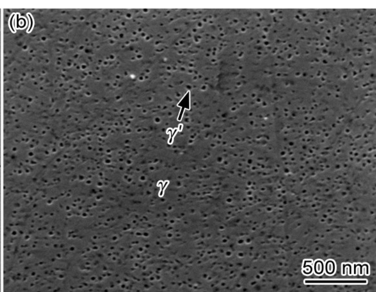
2.1.1 γ′相粗化　图2为合金试样在850 ℃时效不同时间后γ′相的SEM像. 4个合金试样中γ′相在时效期间的粗化行为相似, 因此, 只给出每个合金试样在时效一定时间后γ′相的SEM像. 如图所示, γ′相发生了明显粗化, 尤其在时效3×10³ h内, γ′相的粒径由热处理态的30 nm迅速增长到450 nm左右, 之后增长缓慢. 另外, γ′相的形貌发生了球状-立方状-球状的转变, 且随时效时间的延长, 定向排列的趋势增大. γ′相的粗化行为主要由γ′相形成元素Al, Ti和Nb在基体中的扩散控制[13,14], γ′相的粗化激活能与γ′相形成元素的扩散激活能相近[15,16]. 4个合金试样虽然(W+Mo)/Cr比不同, 但γ′相形成元素Al, Ti和Nb含量相差不大, 因此各个合金试样中γ′相粗化行为相似.

2.1.2 TCP的析出　图3分别给出了4个合金试样在850 ℃时效0.5×10³ h后的组织. 在(W+Mo)/Cr比最高的A1合金中析出了大量的针棒状及块状TCP相 (图3a), 经TEM像及SAED谱分析确认其为μ相. 随着(W+Mo)/Cr比的降低, 合金试样中析出的TCP相数量明显减少, (W+Mo)/Cr比由1.07降为0.55时最为显著. 在(W+Mo)/Cr比最低的A4合金中没有TCP相析出 (图3d). 经TEM观察和SAED确认, 发现(W+Mo)/Cr比为0.55的A2合金中析出的为μ相 (图3b), 而在(W+Mo)/Cr比为0.37的A3合金中, μ相和σ相共存于基体中 (图3c), 且μ相呈小块状, σ相呈针棒状, 2者具有共同的界面, 但并没有发现取向关系.

进一步时效至1×10⁴ h, (W+Mo)/Cr比高于0.37的A1, A2,和A3合金试样中, TCP相的析出数量显著增加 (图4a~c). 而(W+Mo)/Cr比为0.22的A4合金呈现较好的组织稳定性, 即使时效至1×10⁴ h, 也没有TCP相析出 (图4d). 与图3相比发现, A1和A2合金试样中的μ相形貌由针棒块并存转变为以块状为主, Qin等[11]对此现象进行了详细研究, 认为这主要由μ相在长期时效期间的回溶并向表面能更低的块状转化引起.

W, Mo和Cr是TCP相的主要组成元素. W和Mo为μ相的主要形成元素, 而Cr在σ相中富集. 当合金中W+Mo的质量分数大于6%时会析出μ相[2], 这与A1和A2试样中析出大量μ相吻合. σ相是铸造高温





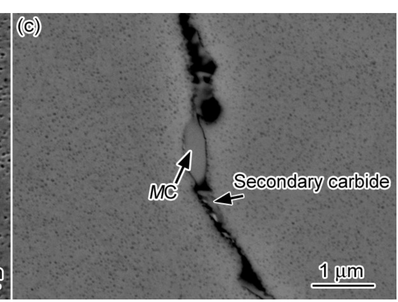


图1 A1合金的典型热处理态组织

Fig.1 Typical microstructures of sample A1 after heat treatment

(a) OM image

(b) SEM image of γ′ phase

(c) SEM image of grain boundary

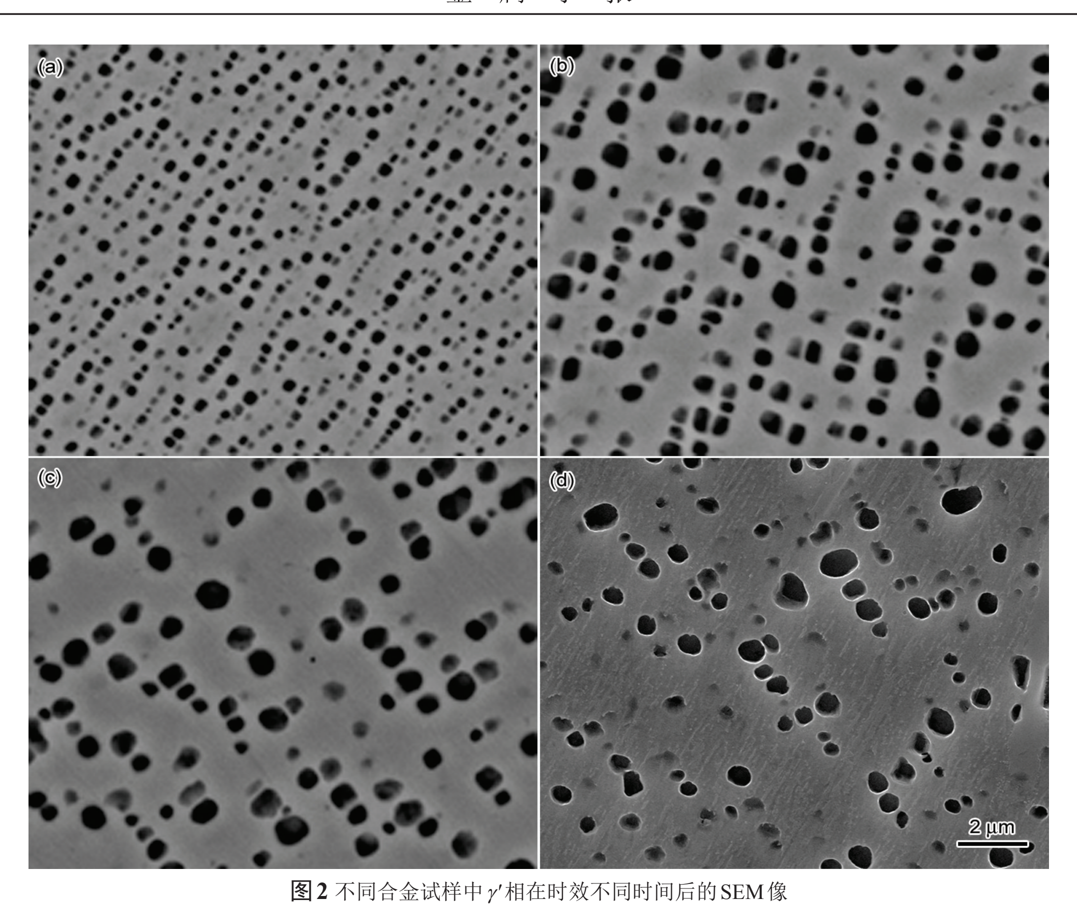


图2 不同合金试样中γ′相在时效不同时间后的SEM像

Fig.2 SEM images of γ′ phase in different alloy samples after aged at 850 ℃ for different times
(a) A1, 0.5×10^3 h (b) A2, 3×10^3 h (c) A3, 6×10^3 h (d) A4, 1×10^4 h

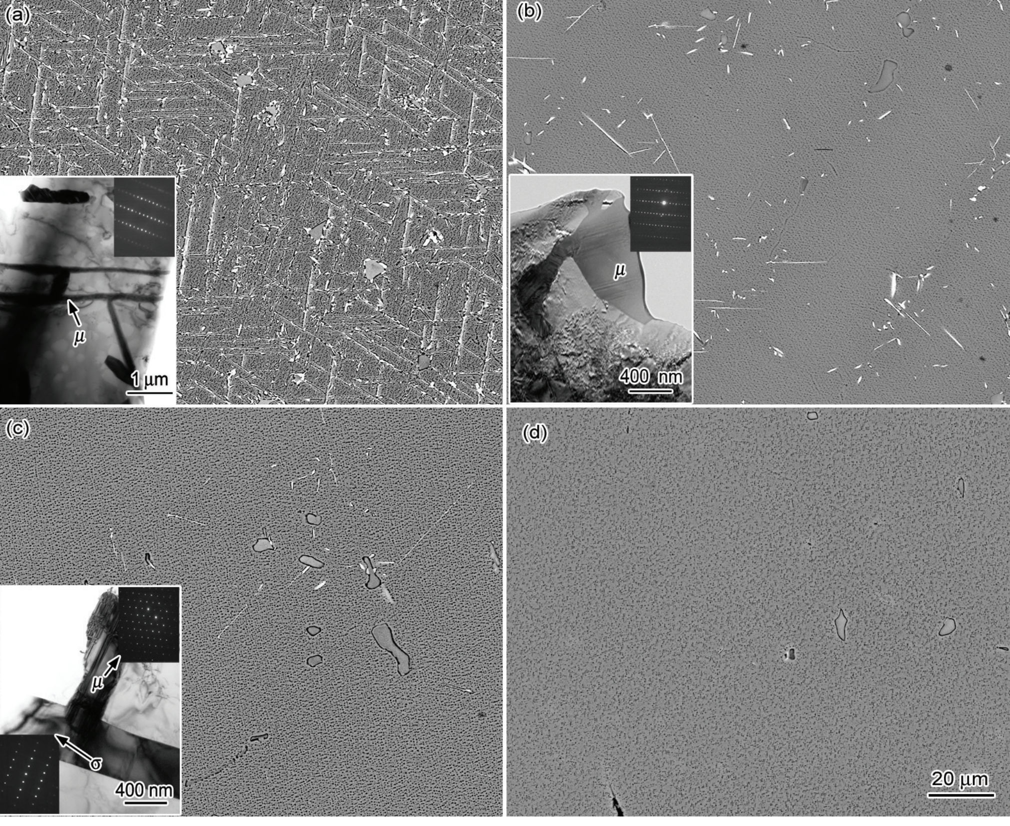


图3 850 ℃时效0.5×10^3 h后合金试样的微观组织

Fig.3 Microstructures of A1 (a), A2 (b), A3 (c) and A4 (d) after aged at 850 ℃ for 0.5×10^3 h (The insets corresponds to the TEM images and SAED patterns)

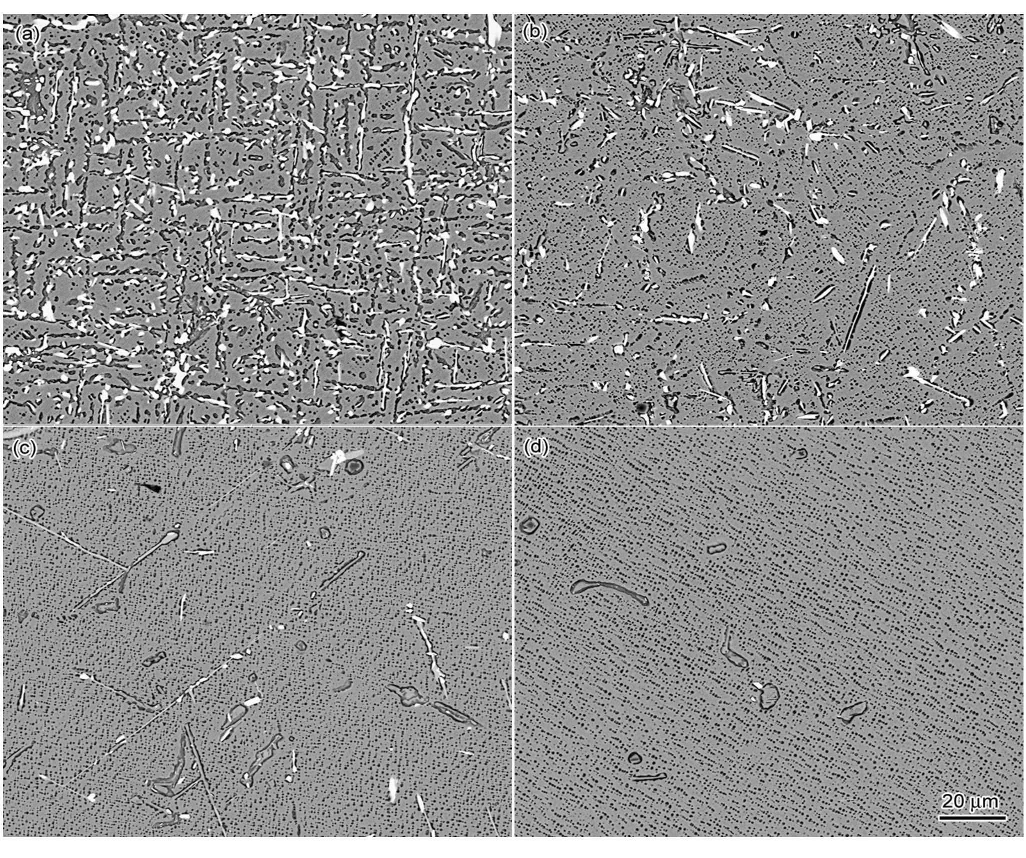


图 4 850 ℃时效 1×10^4 h 后合金的组织形貌

Fig.4 Microstructures of A1 (a), A2 (b), A3 (c) and A4 (d) after aged at 850 ℃ for 1×10^4 h

合金中最常见的 TCP 相, 可以采用电子空位数 N_v 值进行预测. 当 N_v 值大于 2.45~2.50 时[3], 合金中会析出 σ 相. 对比 A3 和 A4 的 N_v 值发现 (表 1), N_v 值较高的 A4 (2.44) 中无 σ 相 (图 4a), 而 N_v 值较低的 A3 (2.41) 中却析出了 σ 相, 说明 σ 相的析出不仅与 N_v 值有关, 而且与(W+Mo)/Cr 比有关.

2.1.3 *MC* 的分解　长期时效期间, *MC* 呈亚稳态, 逐渐转变为其它二次碳化物, 引发一系列反应[17~19]. 图 5 为 4 个合金试样时效 1×10^3 h 后 *MC* 的分解形貌. 如图所示, *MC* 都发生了轻微分解, 且在 *MC* 周围形成了明显的反应区. 进一步观察发现, 在(W+Mo)/Cr 比高于 0.55 的 A1 和 A2 试样中, *MC* 转化的二次碳化物为 M_6C(图 5a 和 b); (W+Mo)/Cr 比为 0.37 时, M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物共存于 *MC* 周围 (图 5c); 而当(W+Mo)/Cr 比进一步降低至 0.22 时, 只有 $M_{23}C_6$ 存在 (图 5d). 二次碳化物的生成消耗了 *MC* 周围基体中的 W, Mo, Cr 等元素, 使 γ' 相形成元素 Al, Ti 和 Nb 富集, 导致了 γ' 相层及二次碳化物共存于 *MC* 分解反应区[17,19]. EDS 显示, W 和 Mo 为 M_6C 的主要形成元素, 而 Cr 为 $M_{23}C_6$ 的主要形成元素, 因此, 二次碳化物的种类与(W+Mo)/Cr 密切相关. 当 *MC* 分解时, C 元素由 *MC* 向基体扩散, 并与基体中的 W, Mo 和 Cr 结合生成二次碳化物[17,19]. (W+Mo)/Cr 比较高时 (A1 和 A2), C 元素倾向与 W 和 Mo 结合生成 M_6C; (W+Mo)/Cr 比较低时 (A4), 富 Cr 的 $M_{23}C_6$ 易于形成; (W+Mo)/Cr 比介于 2 者之间时 (A3), C 元素与 W, Mo 和 Cr 结合倾向相当, 因此, M_6C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物析出倾向相当, 2 者共存于 *MC* 分解区域.

时效 1×10^4 h 后, *MC* 的分解形貌如图 6 所示. 与图 5a 相比较发现, A1 试样中 *MC* 的分解在时效过程中变化不大, 分解产物仍为 M_6C 和 γ' 相(图 6a). A2 试样 *MC* 分解反应区域增大, 除了 M_6C 和 γ' 相外, 还产生了少量 $M_{23}C_6$ 和 η 相(图 6b). $M_{23}C_6$ 析出的原因如下: (1) *MC* 分解释放出了更多的 C 元素; (2) *MC* 周围的 M_6C 消耗了 W 和 Mo 元素, 使 Cr 元素在 *MC* 周围富集, 从而使得 C 元素易与 Cr 结合生成 $M_{23}C_6$. η 相的形成与 *MC* 和基体之间元素扩散受阻有关[17~19]. 随着 *MC* 分解反应的进行, *MC* 周围 γ' 相层增厚, 阻碍了 *MC* 中的 Ti 和 Nb 元素向基体扩散, 导致(Ti+Nb)/Al 质量比在 *MC*/γ' 相层界面上升高, 促进了 η 相的析出. η 相的形成消耗了 γ' 相形成元素 Ti 和 Nb, 因此, 抑制了 γ' 相层的继续生长[19]. A3 和 A4 试

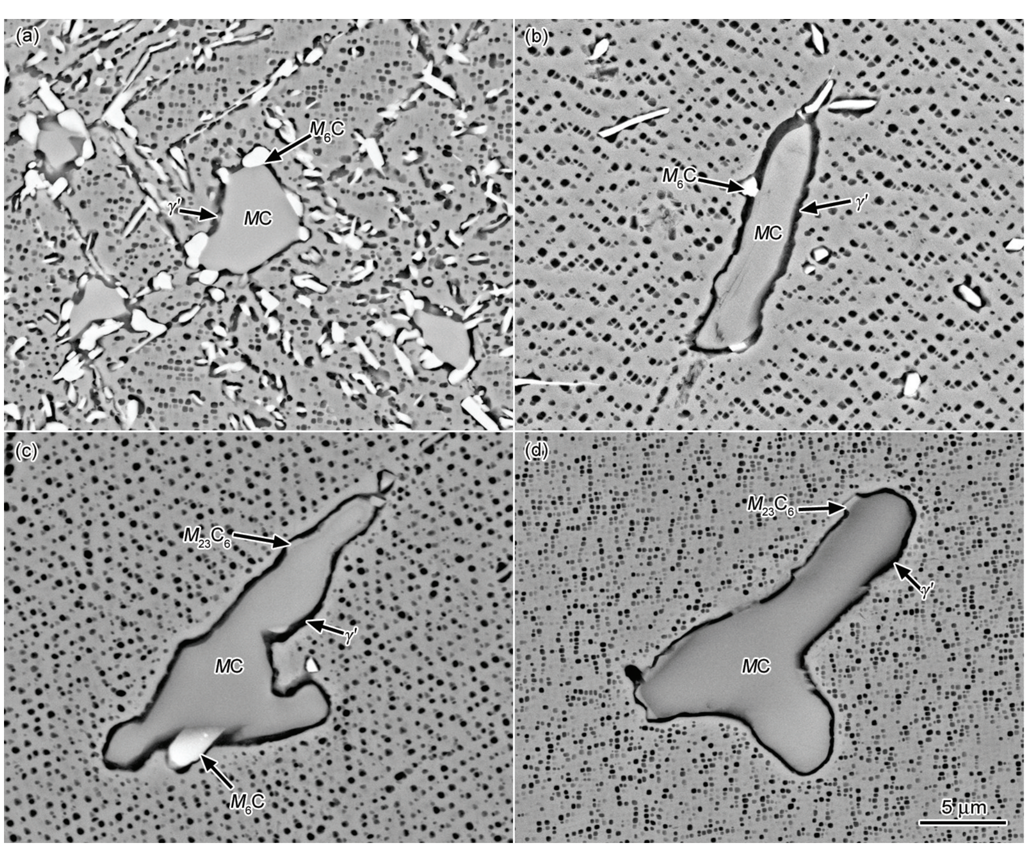


图5 850 ℃时效 1×10^3 h后合金中 *M*C的分解形貌

Fig.5 Morphologies of *M*C degeneration after thermal exposure at 850 ℃ for 1×10^3 h in A1 (a), A2 (b), A3 (c) and A4 (d)

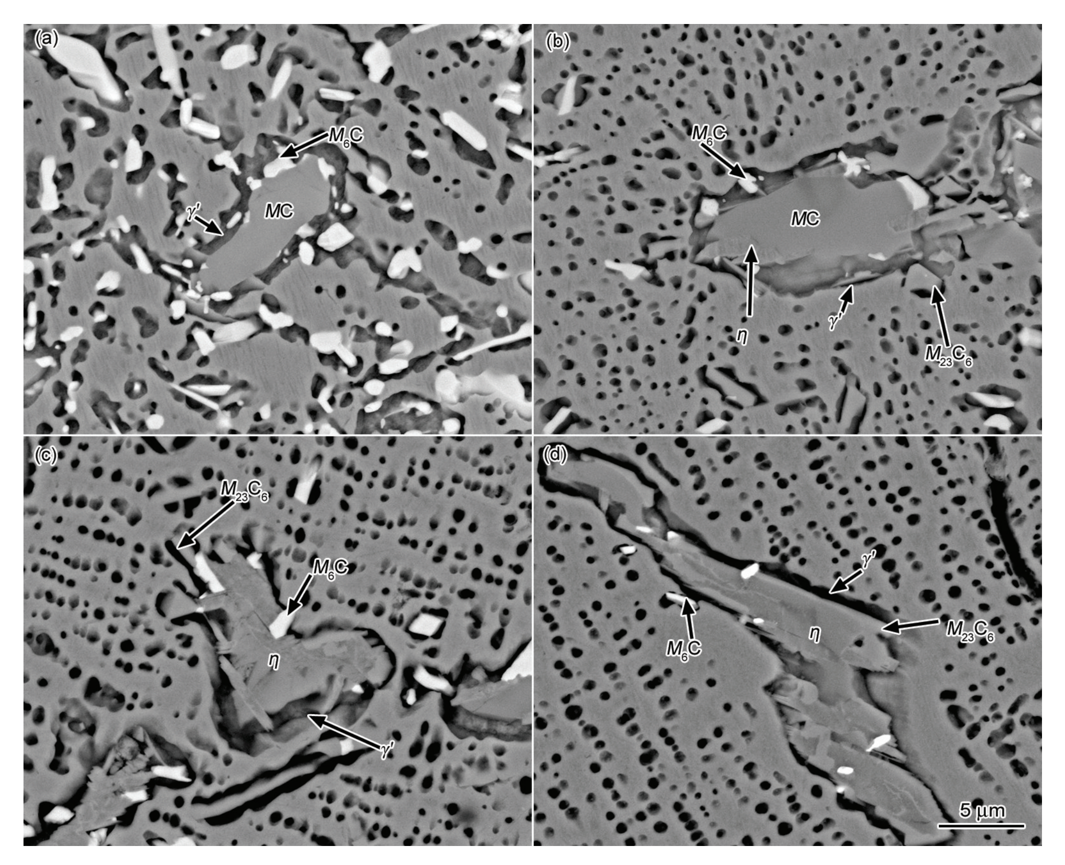


图6 850 ℃时效 1×10^4 h后合金中 *M*C的分解形貌

Fig.6 Morphologies of *M*C degeneration after thermal exposure at 850 ℃ for 1×10^4 h in A1 (a), A2 (b), A3 (c) and A4 (d)

样中 MC 的分解反应与 A2 相同(图 6c 和 d), 但前 2 者中 MC 的分解更为严重, 时效 1×10^4 h 后, MC 几乎全部转化为 η 相, $M_{23}C_6$, M_6C 以及 γ'相.

统计 4 个合金试样中 MC 的分解程度, 结果如图 7 所示. 长期时效期间, MC 的分解程度随 (W+Mo)/Cr 比的降低明显升高, 且这种趋势随时效时间的延长更加明显, 说明 MC 的热稳定性随(W+Mo)/Cr 比的降低而降低. 比较 A3 和 A4 发现, 当(W+Mo)/Cr 比低于 0.37 (A3) 时, MC 的分解程度不再发生明显变化. MC 的热稳定性与其成分密切相关, Nb 和 Ti 提高 MC 的热稳定性, 而 W 和 Mo 降低 MC 的热稳定性[3]. Nb/Ti 和(Nb+Ti)/(W+Mo)比为 MC 的热稳定性参数, 2 者升高, MC 热稳定升高[10,20]. 如表 2 所示, 随合金试样(W+Mo)/Cr 比的降低, MC 的热稳定性参数 Nb/Ti 比保持不变, 而(Nb+Ti)/(W+Mo)比总体上升高, 但 MC 的热稳定性却明显下降, 这说明除了 MC 的热稳定性参数外, 合金中的(W+Mo)/Cr 比也是影响 MC 热稳定性的重要因素. MC 分解是 MC 与基体之间元素相互扩散的过程, C 元素由 MC 向基体扩散, 而 W, Mo 和 Cr 由基体向 MC 扩散[17,19]. 与 Cr 元素相比, W 和 Mo 元素的扩散速率更慢, 因此, 高的(W+Mo)/Cr 比减缓了 MC 与基体间的扩散过程, 抑制了 MC 的分解, 提高了其热稳定性. 相反, 低的(W+Mo)/Cr 比加速了 MC 分解, 降低了其热稳定性.

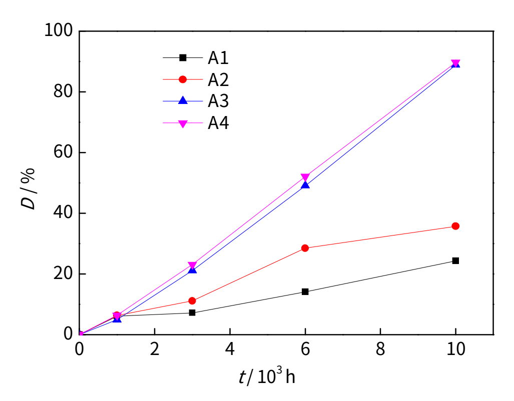


图 7 初生 MC 分解程度 D 随时效时间 t 的变化

Fig.7 Degeneration degree (D) of primary MC changes with aging time t

MC 热稳定性对于 TCP 相的析出有重要的影响[10]. MC 热稳定性较低时, 长期时效期间释放出大量的 C 元素, 生成二次碳化物 M_6C 或 $M_{23}C_6$. 研究[21,22]认为, 二次碳化物的形成, 消耗了 TCP 相形成元素, 抑制 TCP 相的析出. 而当 MC 热稳定性较高时, 释放的 C 量有限, 对 TCP 相无明显影响. 因此, 随(W+Mo)/Cr 比的降低, MC 热稳定性的降低也是导致 4 个试样中 TCP 相析出量不同的重要原因 (图 3 和 4).

2.1.4 晶界的演化　　4 个合金试样在时效 1×10^4 h 后, 晶界形貌如图 8 所示. 与标准热处理态相比 (图 1c), 晶界发生了明显粗化, 随(W+Mo)/Cr 比降低, 晶界粗化程度升高. 晶界上或晶界周围的 MC 分解是导致晶界粗化的重要原因[7]. 随(W+Mo)/Cr 比降低, MC 分解程度显著升高 (图 7)是导致晶界粗化更加严重的根本原因. A1 合金试样中, 晶界碳化物呈半链状分布 (图 8a), 而在其它 3 个试样中, 晶界碳化物呈链状分布 (图 8b~c). 从图中还可以明显看出, 随 (W+Mo)/Cr 比的降低, 晶界碳化物发生了 $M_6C\rightarrow M_6C+M_{23}C_6\rightarrow M_{23}C_6$ 转变, 这主要由(W+Mo)/Cr 比使 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 生成倾向不同导致.

晶界形貌及碳化物的分布对持久性能具有重要影响[7]. 当晶界粗化严重, 且晶界碳化物呈链状分布时, 晶界呈脆性, 利于裂纹的扩展, 大大降低持久寿命. 而当晶界碳化物呈弥散或半链状分布时, 可以抑制晶界的滑移以及晶界空洞的成核和生长, 大大改善持久寿命和塑性[7]. 因此, 适当调整(W+Mo)/Cr 比, 控制 MC 热稳定性, 以得到最佳的晶界结构, 可以显著提高持久性能.

2.2 (W+Mo)/Cr 比对合金持久性能的影响

图 9 为 4 个试样在分别时效 1×10^3 和 1×10^4 h 后在 800 ℃, 294 MPa 下测得的持久寿命. 由图可见,

表 2 MC 的成分及热稳定性参数

Table 2 Compositions and thermal stability parameters of MC in alloys

(mass fraction / %)

Sample	Ti	Nb	Mo	W	Cr	Ni	Nb/Ti	(Nb+Ti)/(W+Mo)
A1	47.45	4.39	15.50	28.60	1.53	2.50	0.09	1.18
A2	43.00	4.70	13.60	31.10	2.60	5.00	0.10	1.06
A3	50.10	5.00	12.95	27.70	1.60	2.69	0.10	1.36
A4	56.20	6.55	10.10	24.26	1.30	1.65	0.12	1.83

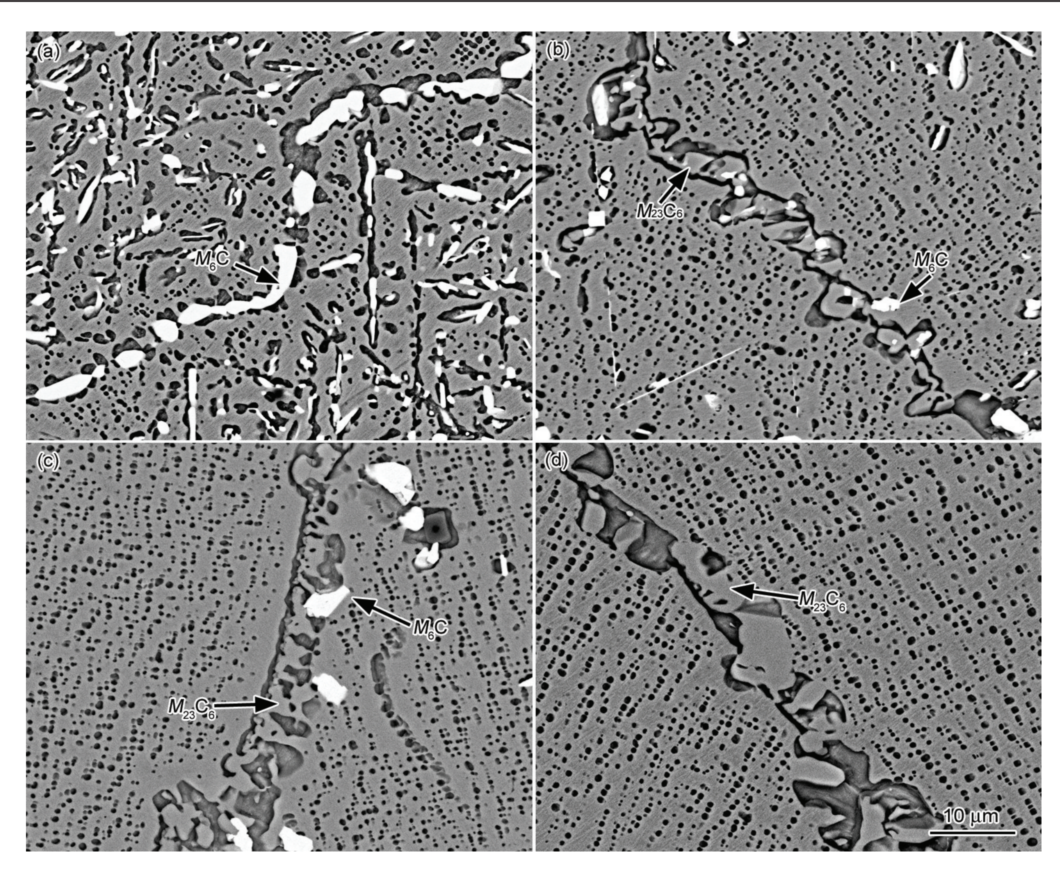


图8 850 ℃时效1×10⁴h后合金试样的晶界形貌

Fig.8 Morphologies of grain boundaries after thermal exposure at 850 ℃ for 1×10⁴h in A1 (a), A2 (b), A3 (c) and A4 (d)

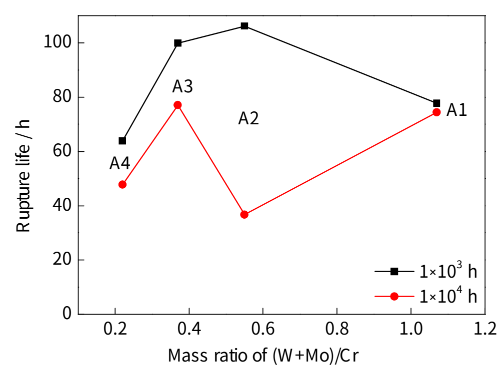


图9 (W+Mo)/Cr比对合金持久寿命的影响

Fig.9 Effect of (W+Mo)/Cr ratio on stress-rupture life of alloys after different exposure time

在时效1×10³h后, 试样的持久寿命随(W+Mo)/Cr比降低先升高后降低, 在(W+Mo)/Cr比为0.55时达到峰值. A1试样中由于较高的(W+Mo)/Cr比, 析出了大量针棒状μ相, 因此持久寿命较低. 而当(W+Mo)/Cr比低至0.22时, 试样中固溶强化元素W和Mo含量较低, 固溶强化效果较差, 持久寿命较差. (W+Mo)/Cr比分别为0.37 (A3) 和0.55 (A2) 时, 合金固溶强化效果较好, 而且试样中只析出少量的TCP相, 对持久性能影响不大, 因此, 持久寿命较高.

时效1×10⁴ h后, 由于试样中γ'相的粗化、TCP析出数量的增大和晶界粗化, 持久寿命较时效1×10³ h明显降低. A1试样持久寿命降低幅度最小, 这主要由晶界碳化物的分布和μ相形貌转化引起, 此时, A1试样晶界碳化物呈半链状分布 (图8a), 且μ相呈块状分布 (图4a), 可阻碍位错移动, 强化合金, 对持久性能有利. A4试样中无TCP相析出 (图4d), A3试样只析出少量TCP相 (图4c), 因此, γ'相粗化和晶界粗化是导致持久寿命降低的主要原因. A2试样持久寿命下降最为显著, 由1×10³h时的106 h降低至37 h. 除γ'相和晶界的粗化外, TCP相数量的增多也是持久寿命降低的重要原因. 研究[23,24]表明, 当TCP相的体积分数超过0.85%时, 合金的高温持久寿命会大大降低. 时效1×10⁴ h后, A2试样中μ相体积分数由1×10³h的0.74%增至3.21%, 大大降低持久寿命. 综上分析, (W+Mo)/Cr比为0.37的A3合金具有最佳的持久性能.

850 ℃时效1×10⁴ h后, 4个合金试样在800 ℃, 294 MPa下持久断裂的纵截面微观组织如图10所示. 由图可见, 4个合金试样中裂纹由垂直于应力轴的晶界起始和扩展. 从图10a和b还可以看出, 裂纹

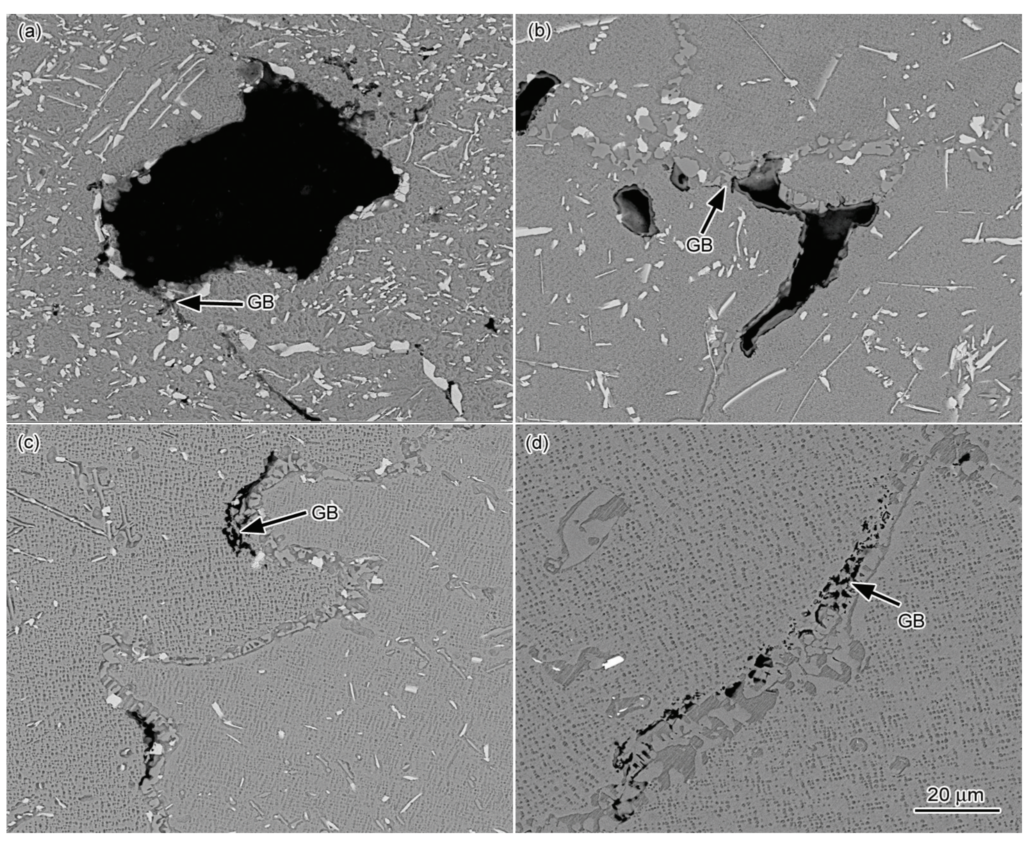


图 10 850 ℃时效 1×10^4 h 后 4 个合金试样在 800 ℃, 294 MPa 下持久断裂的纵截面微观组织

Fig.10 Cross section microstructures of samples A1 (a), A2 (b), A3 (c) and A4 (d) after thermal exposure at 850 ℃ for 1×10^4 h under stress-rupture test at 800 ℃, 294 MPa (GB—grain boundary)

没有在 TCP 相/基体界面起始和扩展, 说明 TCP 相与基体具有较好的界面强度. 同时发现, 针状的 TCP 发生了内部断裂. 从以上看出, (W+Mo)/Cr 比并未对试样的断裂方式产生明显影响.

3 结论

(1) 标准热处理后, 合金主要组成相为 γ 基体、γ' 相、初生 *M*C 和晶界二次碳化物, (W+Mo)/Cr 比对热处理态组织无明显影响.

(2) 长期时效期间, 合金试样发生的组织演化主要包括 γ' 相和晶界粗化、TCP 相析出和 *M*C 分解. 随 (W+Mo)/Cr 比降低, *M*C 的热稳定性明显降低, 晶界粗化程度升高; 同时, TCP 相的析出量明显减少, 当 (W+Mo)/Cr 比为 0.22 时, 无 TCP 相析出. 另外, (W+Mo)/Cr 比由高于 0.55 降低至 0.37 时, TCP 相的种类由 μ 相转变为了 μ 相和 σ 相共存.

(3) γ' 相和晶界粗化及 TCP 相的析出是引起合金持久寿命降低的主要原因. (W+Mo)/Cr 比为 0.37 时, 合金具有最佳的持久寿命.

参考文献

[1] Guo J T. *Materials Science and Engineering for Superalloys*. Vol.1, Beijing: Science Press, 2008: 39
(郭建亭. 高温合金材料学(上册). 北京: 科学出版社, 2008: 39)

[2] Cai Y L, Zheng Y R. *Acta Metall Sin*, 1982; 18: 30
(蔡榆林, 郑运荣. 金属学报, 1982; 18: 30)

[3] Ross E W, Sims C T. In: Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C eds., *Superalloys II*, New York: Wiley, 1987: 97

[4] Pollock T M. *Mater Sci Eng*, 1999; B32: 255

[5] Giamei A F, Anton D L. *Metall Trans*, 1985; 16A: 1997

[6] Rae C M F, Karunaratne M S A, Small C J, Broomfiels C N, Jones C N, Reed R C. In: Pollock T M, Kissinger R D, Bowman R R, Green K A, Mclean M, Olson S, Schirra J J eds., *Superalloys 2000*, Warrendale: TMS, 2000: 767

[7] Koul A K, Castillo R. *Metall Trans*, 1988; 19A: 2049

[8] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, Chen C L, Ye H Q. *Metall Mater Trans*, 2007; 38A: 3014

[9] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, Hou J S, Ye H Q. *Mater Lett*, 2008; 62: 258

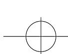
[10] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, Hou J S, Ye H Q. *Mater Lett*, 2008; 62: 2275

[11] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, Yang G X, Zhou L Z, Ye H Q. *J Mater Sci*, 2009; 44: 4840

[12] Stevens R A, Flewitt P E J. *Mater Sci Eng*, 1979; A37: 237

[13] Lifshitz I M, Slyozov V V. *J Phys Chem Solids*, 1961; 19: 35

[14] Wanger C Z. *Elektrochem*, 1961; 65: 581



[15] Swalin R A, Martin A. *J Met*, 1956; 206: 567

[16] Van Der Molten F H, Oblak J M, Kriege O H. *Metall Trans*, 1971; 2: 1627

[17] Lvov G, Levit V I, Kaufman M J. *Metall Mater Trans*, 2004; 35A: 1669

[18] Wang J, Zhou L Z, Qin X Z, Sheng L Y, Hou J S, Guo J T. *Mater Sci Eng*, 2012; A533: 14

[19] Qin X Z, Guo J T, Yuan C, Yang G X, Zhou L Z, Ye H Q. *Mater Sci Eng*, 2008; A485: 74

[20] Sun W, Qin X Z, Guo Y A, Guo J T, Zhou L Z, Lou L H. *Acta Metall Sin*, 2014; 50: 744

(孙 文, 秦学智, 郭永安, 郭建亭, 周兰章, 楼琅洪. 金属学报, 2014; 50: 744)

[21] Liu L R, Jin T, Zhao N R, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 2003; A361:191

[22] Chen Q Z, Knowles D M. *Metall Trans*, 2002; 33A: 1319

[23] Pessah M, Caron P, Khan T. In: Antolovich S D, Stusrud R W, MacKay R A, Anton D L, Khan T, Kissinger R D, Klarstrom D L eds., *Superalloys 1992*, Warrendale: TMS, 1992,567

[24] Pessah- Simonetti M, Caron P, Khan T. *Mater Sci Eng*, 1998; A254: 1

(责任编辑:罗艳芬)

